Über dissoziationsfähige Bis-chromenyle

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
der Hohen philosophischen Fakultät
der Philipps-Universität zu Marburg

Vorgelegt von
FRANZ SÄLZER
aus
Marburg/Lahn

Marburg 1927
Buchdruckerei Heinrich Kilber Nachfolger

Als Dissertation angenommen am 11. Juni 1926.

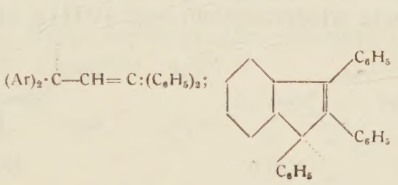
Berichterstatter: Herr Geh. Rat Prof. Dr. K. v. Auwers.

Tag der mündlichen Prüfung: 16. Juni 1926.

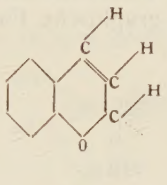
Gedruckt mit Genehmigung der Fakultät.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

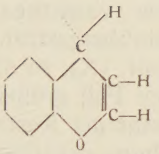
Die Eigenschaften freier, mehrfach substituierter Allylradikale sind bisher besonders eingehend an den offenkettigen Tetra-aryl-allyl-Radikalen (I)[1]) studiert worden, während von Substanzen, die die Allylkette in einem Ring enthalten, bisher lediglich das von Kohler entdeckte 1-, 2-, 3-Triphenylindenyl (II)[2]) bekannt geworden ist. Außer diesem sich vom Inden ableitenden Radikal sind noch andere zyklische Allyle denkbar, z. B. Substitutionsprodukte des hypothetischen freien α- oder γ-Chromenyls (IIIa und b), also etwa Körper wie 2-, 3-, 4-Triphenyl-Chromenyl (IV), oder 2-, 4-Diphenyl-chromenyl (V) und ähnliche.



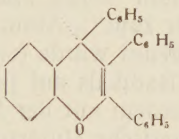
I II



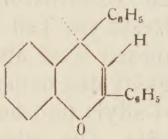
IIIa



IIIb



IV



V

Die Darstellung solcher zyklischer Allyle versprach von verschiedenen Gesichtspunkten aus interessante Ausblicke zu bieten.

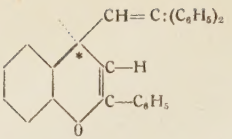
Erstens verdienten die Substanzen an sich als neue Radikaltypen Beachtung,

zweitens konnte eine eventuelle Tautomerie zwischen α- oder γ-Radikal (entspr. IIIa und b) neue Momente in die Chemie dieser Radikale hineinbringen,

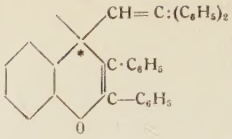
drittens war zu erwarten, daß bei Einführung ungesättigter Reste in das Molekül des Chromenyls Substanzen entstehen würden, die wie etwa die folgenden beiden

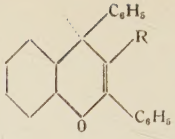
[1]) A. 434, 34 (1923).

[2]) Amer. Journ. 40, 217 (1908). C. 1924 I. 1536.



VI

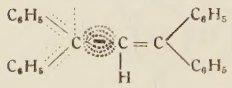




VII

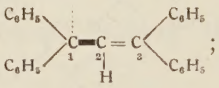
zwei ungesättigte Gruppen am dreiwertigen Kohlenstoffatom* enthalten würden. Schließlich bot eine systematische Untersuchung von Chromenylen der Form (VII) mit möglichst verschiedenem R aus folgendem Grunde besonderes Interesse.

Die außerordentlich assoziationshemmende Wirkung, die der Diphenylvinylrest im obengenannten Tetra-phenyl-allyl-Radikale (I) zeigt, ist früher zurückgeführt worden auf dessen besonders hohe Valenzbeanspruchung, verursacht durch seinen ungesättigten Charakter, d. h. die Valenzverhältnisse des Tetra-phenyl-allyls sollten etwa durch folgende graphische Formeln wiederzugeben sein (VIIIa und b).



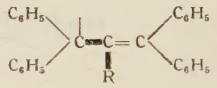
VIII a

oder



;

VIII b



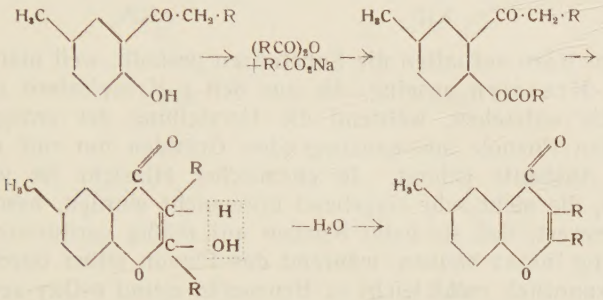
IX

Diese Formeln lassen erwarten, daß beim Ersatz des Wasserstoffatoms am mittleren Kohlenstoffatom durch stärker valenzbeanspruchende organische Reste ein Teil der zum C_1-Atom hinübergestrahlten Partialvalenz auf diesen Rest abgelenkt würde (entspr. IX), so daß die Assoziationsfähigkeit des neuen Radikals auf jeden Fall größer als die des Tetra-phenyl-allyls und außerdem mit der Natur der Reste R veränderlich sein müßte. Die systematische Untersuchung derartiger, am mittleren Kohlenstoffatome durch verschiedene Reste substituierter Allylradikale mußte daher entscheiden, wie weit überhaupt die Hypothese der Valenzbeanspruchung in ihrer Anwendung auf radikalchemische Probleme gültig ist. Aber in offenkettigen Allylradikalen läßt sich diese Untersuchung wegen experimenteller Schwierigkeiten kaum durchführen. Dagegen lagen die experimentellen Verhältnisse in der Gruppe der zyklischen Chromenyle vom oben angegebenen Typus außerordentlich günstig, weshalb zunächst vor allem diese Seite der Untersuchung der Chromenyle in Angriff genommen wurde.

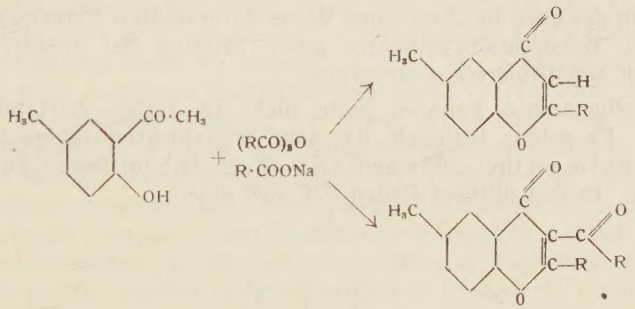
Durch Untersuchungen von G. Wittig[1]) im hiesigen Institut war nämlich eine Methode zur Darstellung von Chromonen ausgearbeitet worden, die, wenn sie sich als erweiterungsfähig genug erwies, mit Leichtigkeit die Ausgangsmaterialien für eine ganze Reihe in 3-Stellung verschieden substituierter 1,4-Diphenyl-chromenyle liefern mußte.

[1]) B. 57, 88. (1924.)

Diese Methode besteht in der Einwirkung eines karbonsauren Salzes und des entsprechenden Karbonsäureanhydrids auf substituierte o-Oxy-aceto-phenone. Sie führt nach folgendem Reaktionsschema in glatter Reaktion zu substituierten Chromonen, wenn die Methylgruppe des o-Oxy-aceto-phenons substituiert ist:

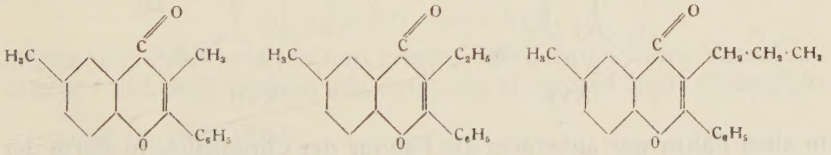


während bei freier Methylgruppe nebenher das entsprechende 3-Acyl substituierte Chromon auftritt:

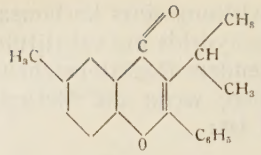


wodurch eine umständliche Aufarbeitung bedingt und die Ausbeute verschlechtert wird.

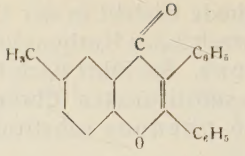
Für die von mir geplante Untersuchung war vor allem eine ganze Reihe in 3-Stellung substituierter Flavone aufzubauen. Es zeigte sich, daß die Wittigsche Synthese ganz hervorragend anwendbar ist. Durch Erhitzen der entsprechenden o-Oxyketone mit Natrium-benzoat und Benzoesäureanhydrid konnten nämlich folgende Flavone mit vorzüglicher, 60 bis 100% betragender Ausbeute gewonnen werden.



X XI XII



XIII

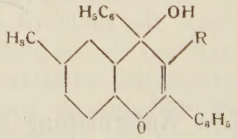


XIV

Methyl im Kern enthalten die Substanzen deshalb, weil man von acylierten p-Kresolen ausging, die aus den p-Kresylestern nach Fries quantitativ entstehen, während die Herstellung der entsprechenden o-acylierten Phenole aus naheliegenden Gründen nur mit meist sehr mäßiger Ausbeute gelingt. In chemischer Hinsicht ist von diesen Flavonen, die nicht sehr eingehend untersucht wurden, besonders das bemerkenswert, daß sie beim Kochen mit mäßig verdünnter Natronlauge völlig intakt bleiben, während das Flavon selbst durch Natronlauge bekanntlich recht leicht in Benzoesäure und o-Oxy-acetophenon gespalten wird. Einige Schwierigkeiten machte lediglich aus obengenanntem Grunde die Synthese des 6-Methylflavons und übrigens auch die des Flavons selbst.

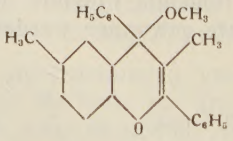
Die in der eben beschriebenen Weise dargestellten Flavone reagieren nun mit Magnesiumbrombenzol unter Bildung der entsprechenden, mehrfach substituierten Chromenole.

Im allgemeinen konnten diese nicht im festen Zustand isoliert werden. Es gelang lediglich, das sehr kristallisationsfähige 2-, 3-, 4-Triphenyl-6-methyl-chromenol (XV $R = C_6H_5$) im festen Zustand zu isolieren. In den übrigen Fällen ließ sich eine

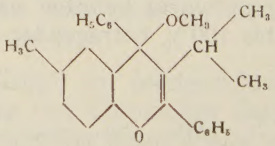


XV

Charakterisierung der Chromenole meist durch eine Umwandlung in die entsprechenden Methyläther durch Methylalkohol und etwas Schwefelsäure durchführen. So entstanden die Methyläther (XVI und XVII)



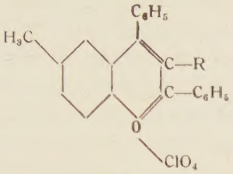
XVI



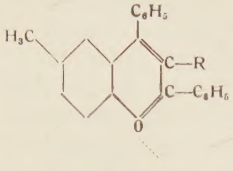
XVII

In allen Fällen war außerdem die Fällung der Chromenole in Form der entsprechenden Oxoniumperchlorate (XVIII) aus ätherischer Lösung

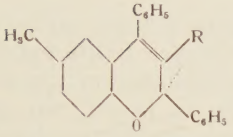
mit Überchlorsäure möglich, wenn diese Salze auch in einzelnen Fällen unangenehme physikalische Eigenschaften zeigten.



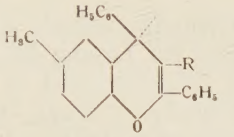
XVIII



XIX



XX



XXI

Diese Oxoniumsalze nun hatten als Ausgangsmaterialien für die Gewinnung der oben besprochenen Chromenyle zu dienen. Es ist ohne weiteres klar, daß die Wegnahme eines Säurerestes aus dem Oxoniumsalz (XVIII) nicht zu einem freien Oxoniumradikal (XIX), sondern nur durch Umlagerung dieses zu einem Chromenyl mit 3-wertigem Kohlenstoffatom bzw. zu dessen Dimerisationsprodukt führen wird, wobei es zunächst unentschieden bleibt, ob dieses Chromenyl das 3-wertige Kohlenstoffatom in α- oder γ-Stellung zum Sauerstoffatom enthält (XX oder XXI). Am nächsten hätte der Versuch einer Wegnahme durch Magnesium-brombenzol gelegen, da mit Hilfe dieser Methode früher in der Reihe der Tetra-aryl-allyl-Radikale gute Ergebnisse erzielt worden sind. Von Anwendung dieser Methode wurde aber abgesehen, da schon zu Beginn meiner eigenen Untersuchungen A. Löwenbein[1]) eine Arbeit veröffentlicht hatte, in der der Anfang einer allerdings aus anderen Gründen unternommenen Untersuchung, über die Einwirkung von Magnesium-brombenzol auf Benzo-pyrylium-Salze niedergelegt war. Ich konnte aber auf die Methode um so eher verzichten, als schon während des Verlaufs meiner Arbeit von Ziegler und Fries[2]) eine sehr einfache Darstellungsmethode freier Onium-Radikale aus den entsprechenden „Onium"-Salzen aufgefunden wurde.

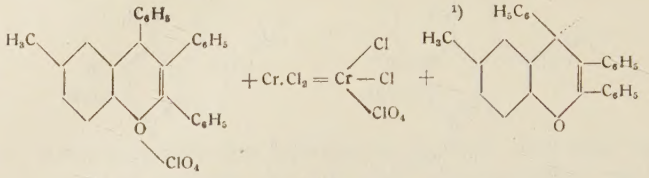
Diese Methode ist eine Vereinfachung eines schon vor einiger Zeit von Conant[3]) angegebenen Verfahrens, nach dem sich ein Oniumsalz R—Ac mit Vanadiumchlorür (VCl_2) umsetzt nach der Gleichung

$$R—Ac + VCl_2 = R + VCl_2 \cdot Ac.$$

Ziegler und Fries konnten nun zeigen, daß sich das teure Vanadiumchlorür vollständig ersetzen läßt durch das billige und leicht zugängliche

[1]) Ber. 57, 1515. (1924).
[2]) Noch unveröffentlicht.
[3]) Am. Chem. Soc. 45, 2466. (1923).

Chromchlorür, so daß beispielsweise die Bildung des 2-, 3-, 4-Triphenyl-6-methyl-chromenyls nach der Gleichung (XXII)

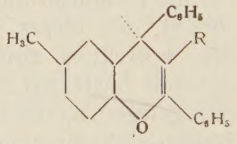


XXII

erfolgt.

Diese Darstellungsmethode ist außerordentlich einfach, denn man braucht lediglich zur Lösung des betreffenden Benzo-pyryliumsalzes in konzentrierter Salzsäure oder in salzsäurehaltigem Eisessig eine konzentrierte Chromchlorürlösung zufließen zu lassen, um sofort eine in Wasser natürlich schwerlösliche Ausfällung des entsprechenden Radikals zu bekommen. Die einzige Schwierigkeit, die auftreten kann, besteht darin, daß die erhaltenen Substanzen, die zunächst amorph ausfallen, nur schwierig kristallin werden; doch wurde dies nur in einem Falle beobachtet. Die auf diese Weise möglich gewordene Untersuchung der Chromenyle ergab folgendes:

Sämtliche untersuchten Chromenyle (XXIII)



XXIII

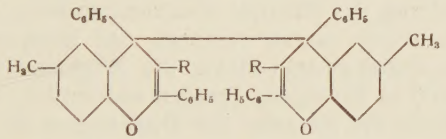
(R = H, CH_3, C_2H_5, n—C_3H_7, i—C_3H_7, C_6H_5.)

besitzen bei gewöhnlicher Temperatur eine erhebliche Neigung zur Assoziation. Sie sind im festen Zustand farblos und somit sicher bimolekular. In Lösung zeigen sie dagegen deutlich Dissoziation. Schon dem äußern Anscheine nach erweist sich das Bis-2-, 3-, 4-Triphenyl-6-methyl-chromenyl (XXIII, R = C_6H_5) als am stärksten dissoziiert. Seine benzolischen Lösungen nämlich sind bei Zimmertemperatur deutlich grüngefärbt, während alle übrigen Bis-chromenyle sich in kaltem Benzol mit nur gelblicher oder grünlichgelber Farbe lösen. Da beim Erhitzen sämtlicher Lösungen eine dem Auge nach völlig gleiche intensive Grünfärbung zu beobachten ist, so gibt die Farbintensität der kalten benzolischen Lösungen sicher Aufschluß über das Verhältnis der Dissoziationsgrade. Dieser Dissoziationsgrad ist absolut genommen in allen Fällen bei Zimmertemperatur außerordentlich gering, was unter anderem sehr schön daraus folgt, daß man durch vorsichtiges, sukzessives Ein-

[1]) Willkürlich als p = Derivat gezeichnet.

schütteln von Luft in die kalten Lösungen der Bis-chromenyle wohl 20- bis 30mal ein Verschwinden und Wiederauftreten der Färbung hervorrufen kann, eine Erscheinung, die bekanntlich für wenig dissoziierte Äthanderivate charakteristisch ist. Es wäre naheliegend gewesen, die neuen Radikale eingehend nach der chemischen Seite hin zu untersuchen. Dies wurde jedoch mit Rücksicht auf die oben erwähnten Arbeiten von Löwenbein unterlassen. Dieser hat nämlich nach einer Privatmitteilung schon kurz vor der Aufnahme der Untersuchungen der Chromenylradikale durch mich bei der Einwirkung von Magnesiumbrombenzol auf 2-, 3-, 4-Triphenyl-benzo-pyrylium-perchlorat das Bis-2-, 3-, 4-triphenyl-chromenyl entdeckt, weshalb ich mich auf die Bearbeitung der oben schon angedeuteten valenztheoretisch interessanten Fragen beschränkte. Hatte die vorläufige rein qualitative Untersuchung der Lösungen der Bis-chromenyle schon ein bemerkenswertes Resultat ergeben, so schritt ich jetzt weiter dazu, die genauere Abstufung ihrer Dissoziationsfähigkeit durch Molekulargewichtsbestimmungen festzulegen. Dies bot einige Schwierigkeiten, da die Substanzen ja nur sehr wenig dissoziieren, und man deshalb mit der Versuchstemperatur schätzungsweise auf 100—150° hinaufgehen mußte, um genügend bemerkbare Dissoziationsgrade zu erzielen. In diesem Temperaturintervall aber fehlen für die am genauesten auszuführenden kryoskopischen Bestimmungen leicht zugängliche und für die Lösung von radikalartigen Substanzen unbedenkliche Lösungsmittel. Ich war daher auf die ebullioskopische Methode angewiesen, deren Genauigkeit ich durch Benutzung einer ganz gleichmäßigen elektrischen Heizung möglichst zu steigern bestrebt war.

Als Lösungsmittel diente Toluol. Unter etwa gleichen Konzentrationen (nähere Angaben im exper. Teil) dissoziierten im siedenden Toluol die Bis-chromenyle



mit R = H . . . zu 7 bis 15%,
„ R = CH_3 . . in kaum nachweisbarem Betrage,
„ R = C_2H_5 . . zu 14 bis 16%,
„ R = n—C_3H_7 in kaum nachweisbarem Betrage,
„ R = C_6H_5 . . zu 45 bis 60%,

während von der Substanz mit R = iso—C_3H_7 der Dissoziationsgrad aus äußeren Gründen nicht mit der nötigen Sicherheit festgestellt werden konnte. Zu der eben gegebenen Zusammenstellung ist noch zu bemerken, daß die Bestimmungen, wo es die erhaltenen Substanzmengen irgend zuließen, doppelt ausgeführt wurden und dann befriedigend übereinstimmten.

Versucht man die Beeinflussung der Dissoziationsgrade durch Substituenten R am mittleren Kohlenstoffatom der in den Chromenylen enthaltenen Allylkette theoretisch auszuwerten, so muß einem zunächst das offensichtliche Oscillieren der Dissoziationstendenz auffallen, welches stattfindet, wenn man R von H an, über CH_3, zu C_2H_5 und C_3H_7 fortschreiten läßt. Dieses Oscillieren erinnert direkt an die von Meerwein[1]) beim Studium der Pinakolinumlagerung und die von v. Auwers und Wegener[2]) bei der Aufspaltung von substituierten Cumaranonen gesammelten ähnlichen Erfahrungen. Man wird geneigt sein, dies Oscillieren auf den Wechsel in der Affinitätsbeanspruchung der fraglichen Radikale zurückzuführen und man kann es um so eher tun, als die experimentellen Effekte mit den weiter vorn vorausgesagten übereinstimmen.

Trotz dieser anscheinend guten Übereinstimmung, die wir in den Fällen $R = H$, CH_3, C_2H_5, C_3H_7 beobachten, vermag die Theorie der Valenzverteilung allein kein richtiges Bild von den Dissoziationsverhältnissen der Bis-chromenyle und wohl allgemein von dem der völlig substituierten Allylradikale zu geben. Fällt doch das bisher noch nicht in die Betrachtung gezogene Bis-chromenyl mit $R = C_6H_5$ völlig aus dem Rahmen der übrigen Bis-chromenyle heraus. In der eben zuerst besprochenen Reihe von Bis-chromenylen beobachten wir tatsächlich (ganz im Sinne meiner auf S. 4 gegebenen Ableitung) eine Abschwächung der Dissoziationstendenz, wenn wir vom schwach valenzbeanspruchenden Wasserstoff oder Äthyl zum stärker valenzbeanspruchenden Methyl bzw. n-Propyl vorschreiten. Das sehr stark valenzbeanspruchende Phenyl sollte demnach erst recht die Dissoziationstendenz der Bis-chromenyle abschwächen, während tatsächlich das Gegenteil zu finden ist. Es ist naheliegend, dies auf einen Einfluß der Raumerfüllung des Phenyls zurückzuführen, der den entgegengesetzten Einfluß der hohen Valenzbeanspruchung des Phenyls überkompensieren würde; es sei in diesem Zusammenhange daran erinnert, daß auch zur Erklärung der Eigenschaft des Penta-phenyl-äthyls die Möglichkeit sterischer Einflüsse von Ziegler[3]) in Erwägung gezogen worden ist. Die von mir ausgearbeitete Methode der Messung der Dissoziation der Bis-chromenyle wird es gestatten, diese Frage etwa durch Untersuchung eines Bis-chromenyls mit R-cyclo-hexyl näher nachzuprüfen, wie denn überhaupt die von mir beschriebenen Versuche erst den Beginn einer weiteren eingehenderen Erforschung der interessanten Dissoziationsverhältnisse der Bis-chromenyle bilden.

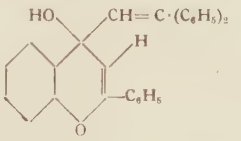
Es sei allerdings gleich gesagt, daß endgültige und wirklich zwingende Schlüsse erst dann möglich sein werden, wenn die offene Frage entschieden sein wird, ob die studierten Radikale ortho- oder para-Chrome-

[1]) A. 429, S. 120. (1922).
[2]) J. pr. (II) 106 S. 228. (1923).
[3]) A. 434, 35 (1923).

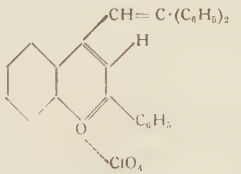
nyle sind. An und für sich wäre es zwar völlig gleichgültig, ob die untersuchten Radikale sämtlich ortho-, oder sämtlich para-Radikale sind. Es wäre aber auch der Fall denkbar, daß sie Gemische aus beiden bildeten und daß das Gleichgewicht der beiden Formen durch die Natur der Reste R verschoben werden könnte. In diesem Falle würde man natürlich keinerlei theoretische Folgerungen der oben angedeuteten Art ziehen dürfen. Es ist aber anzunehmen, daß diese Bedenken nicht allzu schwerwiegend sind, denn bei der außerordentlich weitgehenden Übereinstimmung der einzelnen Chromenyl-Radikale in der Färbung ist kaum zu befürchten, daß sie nach verschiedenen Typen gebaut sind.

Ein direkter experimenteller Beitrag zur Klärung dieser schwebenden Fragen konnte nicht beigebracht werden, besonders deshalb, weil einige wohl denkbare Wege mit Rücksicht auf die Arbeiten von Löwenbein nicht beschritten werden konnten.

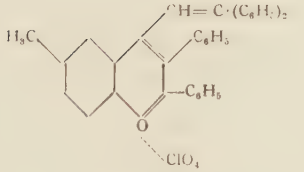
Außer diesen systematischen Untersuchungen über die Dissoziationsfähigkeit der Bis-chromenyle habe ich weiter eine Reihe von Chromenderivaten mit ungesättigten Substituenten hergestellt. Flavon lieferte mit der Magnesiumverbindung des β,β-Diphenyl-vinyl-bromids das 4-Oxy-[β,β-diphenyl-vinyl]-flaven (XXV), das wegen schlechter Kristallisationsfähigkeit nicht rein erhalten wurde. Es liefert in ätherischer Lösung mit Überchlorsäure behandelt das prächtig dunkelrote 4-[β,β-Diphenyl-vinyl]-flavylium-perchlorat (XXVI), eine außerordentlich beständige Substanz, die auch relativ unempfindlich gegen hydrolysierende Einflüsse ist. Dagegen liefert das 3-Phenyl-6-methyl-flavon in analoger Weise, 3,4-Diphenyl-4-[β,β-diphenylvinyl]-6-methyl-flavyliumperchlorat (XXVII), das nur noch gelb gefärbt ist und recht leicht hydrolysiert wird.



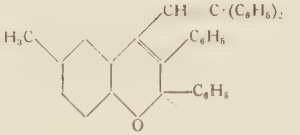
XXV



XXVI



XXVII



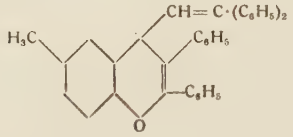
XXVIIIa

Auch diese Salze lassen sich durch Chromchlorür in radikalartige Substanzen überführen. Aus dem erstgenannten entstand ein farbloses, in

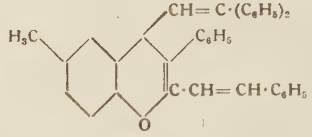
Lösung mit brauner Farbe dissoziierendes Produkt, aus dem zweiten ein intensiv grünes Radikal.

Da beide radikalartigen Körper sich noch nicht in kristallisiertem Zustand erhalten ließen, konnten sie nicht näher untersucht werden. Es steht daher auch hier die Frage noch offen, ob es sich um o- oder p-Chromenyle handelt (XXVIII a + b). Nur in dem Falle, daß p-Chromenyle vorlägen, würde es sich bei diesen Substanzen um Radikale mit zwei ungesättigten Gruppen am zentralen Kohlenstoffatom handeln.

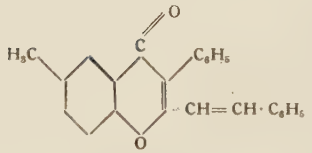
Versucht man daher, Substanzen herzustellen, die sicher dieser Forderung entsprechen, so muß man entweder auch in die 2-Stellung des Chromenyls einen ungesättigten Rest einführen (XXIX),



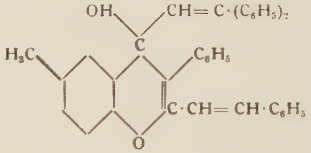
XXVIIIb



XXIX



XXIXa

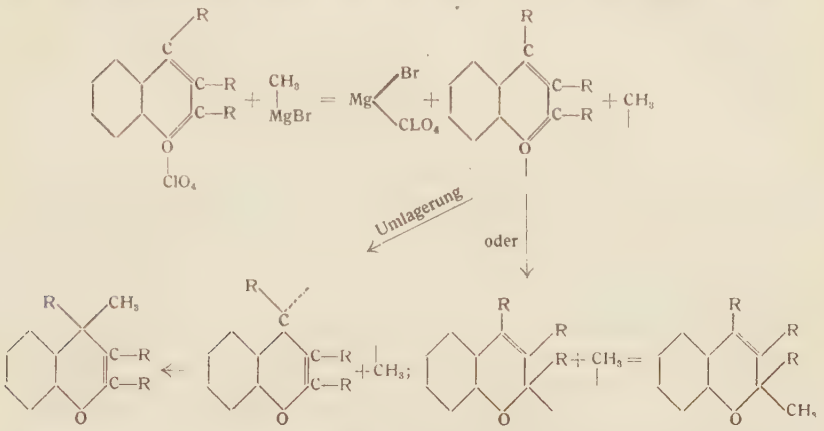


XXIXb

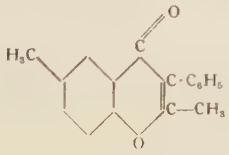
oder man muß durch chemische Methoden die Frage nach der Struktur der zwei eben angeführten Radikale klären. Ich habe beide Wege versucht, allerdings ohne Erfolg.

Die erste Möglichkeit sollte verwirklicht werden durch Synthese eines 2-Styryl-3-phenyl-6-methyl-chromons (XXIXa), das nach Grignard eigentlich leicht ein doppelt ungesättigtes Chromenol (etwa die Substanz XXIXb) hätte liefern müssen. Die Synthese des genannten Chromons aus dem 2-Oxy-5-methyl-desoxybenzoins vermittels zimtsaurem Natrium und Zimtsäureanhydrid nach Wittig gelang auch recht gut, doch reagierte das erhaltene Chromon (XXIXa) merkwürdigerweise nicht mit Grignardschem Reagens. Beiträge zur Lösung des eben an zweiter Stelle angegebenen Problems hoffte ich erbringen zu können durch Studium der Einwirkung von Magnesiumbrommethyl auf die Perchlorate (XXVI und XXVII). „Onium"-Salze, denen die obigen Oxoniumsalze „Pseudobasen" entsprechen, reagieren nach einer lange bekannten Regel mit dem Grignardschen Reagens unter Eintritt des Restes der Magnesiumverbindung in das Kohlenstoffskelett der Pseudobasen an Stelle von Hydroxyl. Nimmt man für

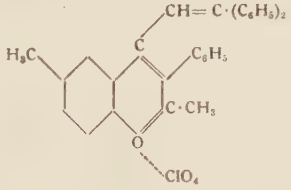
diese Reaktion den naheliegenden folgenden Verlauf an, so dürfte der Ort der eintretenden Methylgruppe auch den Ort der freien Valenz in



den freien Radikalen anzeigen (IIIa und b). Beide Salze geben mit Magnesium-Brommethyl gut kristallisierende Umsetzungsprodukte. Die Konstituionsaufklärung wurde an der aus dem Perchlorat (XXVII) erhaltenen Substanz versucht. Es wurde zu diesem Zweck nach der bewährten Methode von Wittig das Chromon (XXXa) hergestellt und dieses mit Magnesium-Diphenylvinyl-bromid in das Benzo-pyryliumsalz (XXXb) übergeführt. Dieses setzte man mit Magnesium-brom-benzol um, um zu prüfen, ob vielleicht ein Produkt hierbei entstände, das mit dem oben erhaltenen identisch wäre. In diesem Falle wären der Methyl- und Phenylrest in ortho-Stellung getreten. Das Magnesium-brom-benzol reagiert mit dem Oxoniumsalz durchaus nicht glatt. Es können überhaupt keine einheitlichen Reaktionsprodukte isoliert werden, weshalb auch die eben angeschnittenen Fragen der Entscheidung noch harren.



XXXa



XXXb

Praktischer Teil.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Flavone.

Die Flavone selbst lassen sich nach folgender allgemeiner Vorschrift darstellen.

1 Mol. o-Oxyketon, 2,5 Mol. Benzoesäureanhydrid und 1 Mol. trockenes Natriumbenzoat werden gut vermischt und im Ölbad auf 180° mehrere Stunden erhitzt. Schon nach kurzer Zeit kann man den Beginn der Reaktion daran erkennen, daß Benzoesäure in das Steigrohr sublimiert. Am Ende der Reaktion ist der obere Teil des Reaktionskolbens von einem dichten Benzoesäuresublimat angefüllt. Die Aufarbeitung des fertigen Reaktionsgemisches ist bei den in 3-Stellung substituierten Flavonen besonders einfach:

Man braucht die Schmelze nur mit heißem Wasser aus dem Reaktionskolben herauszulösen und mit etwa 2n-NaOH solange zu kochen, bis das überschüssige Benzoesäureanhydrid völlig zerstört ist. Die in der Natronlauge suspendiert bleibende organische Substanz ist dann mehr oder weniger reines Flavon, das in den einzelnen Fällen auf verschiedene Weise von den letzten Beimengungen befreit wird.

3,6 Dimethylflavon (X).

Das beim Auskochen mit Natronlauge erhaltene Öl erstarrt beim Abkühlen. Durch Umkristallisation aus Methylalkohol erhält man weiße Kristalle vom Sm. 93°, die Ausbeute beträgt 80% der Theorie.

Analyse:

0,1340 g Subst.; 0,4008 g CO_2; 0,0642 g H_2O; $C_{17}H_{14}O_2$;
ber. C = 81,53%; H = 5,63%;
gef. C = 81,6 %; H = 5,4 %.

3-Äthyl-6-methylflavon (XI).

Das nur schwierig festwerdende rohe Flavon wird am besten über sein Additionsprodukt an Überchlorsäure gereinigt. Man löst es zu diesem Zweck in trockenem Benzol und tropft Überchlorsäure in Essigsäureanhydrid hinzu. Das Perchlorat fällt besonders beim Kratzen als weißer kristalliner Niederschlag aus. Abgesaugt, mit Benzol ausgewaschen und im lufttrockenen Zustand in Wasser eingetragen, scheidet sich das gesuchte Flavon als sofort erstarrendes Öl aus. Die

heiße Lösung des Körpers in Methylalkohol sondert beim Erkalten prächtig glänzende, große schräg zugespitzte Nadeln, vom Sm. 73 bis 74° aus.

Analyse:

0,1967 g Subst.; CO_2 = 0,5889 g; 1072 g H_2O; $C_{18}H_{16}O_2$;
ber. C = 81,74%; H = 6,10%;
gef. C = 81,6 %; H = 6,1 %.

3-n-Propyl-6-methylflavon (XII).

Die Erhitzungsdauer beträgt 9 Stunden. Die Aufarbeitung ist dieselbe wie bei eben beschriebenem Körper. Das über dem Perchlorat gereinigte Produkt wird vor dem Umkristallisieren zweckmäßig im Vakuum destilliert (Kp_{35}: 265°). Nach dem Umkristallisieren aus Äthylalkohol liegt der Sm. bei 77 bis 78°. Ausbeute 80% der Th.

Analyse:

0,1778 g Subst.; 0,5330 g CO_2; 0,1033 g H_2O; $C_{19}H_{18}O_2$;
ber. C = 81,98%; H = 6,5%;
gef. C = 81,8 %; H = 6,5%.

3-iso-Propyl-6-methylflavon (XIII)

schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 150° und wird ebenso hergestellt wie der isomere Körper. (Ausbeute dieselbe.)

Analyse:

0,1362 g Subst.; 0,4106 g CO_2; 0,0796 g H_2O; $C_{19}H_{18}O_2$;
ber. C = 81,98%; H = 6,5%;
gef. C = 82,2 %; H = 6,5%.

3-Phenyl-6-methylflavon (XIV).

Die Darstellung dieses Körpers gelingt am allerglattesten. Schon nach dreistündigem Erhitzen ist die Reaktion beendet. Beim Auskochen mit Natronlauge bleibt das 3-Phenyl-6-methylflavon direkt fest und in einer Ausbeute von 95% der Theorie zurück. Es ist in dieser Form schon fast rein, denn zweimaliges Umkristallisieren aus Eisessig erhöht seinen Schmelzpunkt nur unwesentlich. Die Substanz bildet farblose Kristalle von Sm. 170°.

Analyse:

0,1536 g Subst.; 0,4763 g CO_2; 0,0710 g H_2O; $C_{22}H_{16}O_2$;
ber. C = 84,58%; H = 5,16%;
gef. C = 84,5 %; H = 5,1 %.

An diesem Körper wurde zum erstenmal die Flavonsynthese mit Benzoat und Benzoesäureanhydrid probiert und die zweckmäßigste oben gegebene Arbeitsvorschrift gefunden. Versuche, das Gemisch von Benzoat und Benzoesäureanhydrid einfach durch das billigere Benzoylchlorid zu ersetzen, führten zu völliger Verschmierung des Materials, obwohl theoretisch kein Grund einzusehen ist, weshalb Benzoylchlorid anders wirkt wie Benzoesäureanhydrid.

Auch die Rolle des benzoesauren Natriums bei der Synthese ist dunkel, da es in der Reaktionsgleichung nicht erscheint. Gleichwohl ist es unbedingt notwendig, denn es zeigte sich, daß Anhydrid allein die Chromonbildung nicht hervorzurufen vermag.

An dem 3-Phenyl-6-methylflavon wurde auch die auffallende Beständigkeit der in 3-Stellung substituierten Flavone gegen kochendes Alkali zum ersten Male beobachtet. Auch kaltes Natriumäthylat, mit dem die übrigen Chromone glatt reagieren, ist ohne Einwirkung auf diesen Körper. Lediglich kochendes Natriumäthylat greift ihn an. Um dies nachzuweisen, kochte man 1 g der Substanz mit 2 Mol. Natriumäthylat in alkoholischer Lösung. Nach kurzer Zeit verdünnte man mit Wasser, wobei sich ½ g des unverbrauchten Ausgangsmaterials abschied. Man filtrierte von diesem ab und säuerte dann an. Es schied sich eine feste Substanz ab, der mit Sodalösung Benzoesäure entzogen werden konnte. Der Rest erwies sich durch die Mischprobe als 2-Oxy-5-methyl-desoxybenzoin (Sm. 62°). Es hatte somit eine völlige Zersprengung des Rings stattgefunden.

Das als Zwischenprodukt primär entstehende Diketon war offenbar unter den energischen Bedingungen der Spaltung weiter verändert worden.

Bei den Flavonen mit Wasserstoff in 3-Stellung

ist die Aufarbeitung der ersten Reaktionsschmelze eine kompliziertere, als bei den eben angegebenen Substanzen:

Man verreibt zunächst die erkaltete bröcklige Schmelze mehrfach mit verdünnter Sodalösung, um ihr die Benzoesäure zu entziehen. Anschließend verreibt man mehrmals mit Natronlauge (2n), um auch Benzoesäureanhydrid nach Möglichkeit zu entfernen. Das zurückbleibende Gemisch von Flavon und 3-Benzoylflavon wurde darauf in der von G. Wittig (loc. cit.) angegebenen Weise, der Äthylatspaltung unterworfen. Die schließlich erhaltenen Ausbeuten an Flavon und 6-Methylflavon waren recht mäßig. Sie ließen sich nicht über 30% der Theorie steigern. Die beiden Flavone sind bekannt. Gelegentlich dieser Synthesen wurde versucht, die von G. Wittig für die Darstellung einiger in 2-Stellung methylierter Chromone benutzte schöne Reaktion der primären Claisenschen Kondensation von o-Oxy-acetophenol mit Essigester und Natrium, auf die Synthese der Flavone mittels Benzoesäureester zu übertragen, doch trat in diesem Fall die erwartete Reaktion nicht ein. Außer diesen substituierten Flavonen wurden in meiner Arbeit noch die folgenden zwei Substanzen gebraucht:

1. 2,6 Dimethyl-3-phenylchromon (XXX).

Es wurde analog den oben angegebenen Flavonsynthesen hergestellt, nur nahm man Essigsäureanhydrid und wasserfreies Natriumacetat an Stelle von Benzoat und Benzoesäureanhydrid. (Auf 5 g 2-Oxy-5-

methyl-desoxybenzoin 10 g Natriumacetat und 10 g Essigsäureanhydrid. 12 Stunden kochen.) Man zerstört das überschüssige Essigsäureanhydrid durch Wasser und kalte Natronlauge, nimmt das Reaktionsprodukt in Äther auf, trocknet und destilliert den Äther ab. Man reinigt durch Vakuumdestillation (Kp_{10} 229 bis 230°). Das zähflüssige Destillat wird nach einiger Zeit kristallisiert. Nach dem Umkristallisieren aus Benzin liegt der Sm. bei 91°.

Analyse:

0,1114 g Subst.; 0,3338 g CO_2; 0,0538 g H_2O; $C_{17}H_{14}O_2$;
ber. 81,57 % C; 5,63 % H;
gef. 81,7 % C; 5,4 % H.

2. 2-Styryl-3-phenyl-6-methylchromon (XXIX).

Die Reaktion verläuft zunächst der Synthese der Flavone analog. (1 Mol. 2-Oxy-5-methyl-desoxybenzoin, 1 Mol. zimtsaures Natrium, 2 Mol. Zimtsäureanhydrid.) Die Schmelze wird mit Wasser und dann mehrmals mit dünner Sodalösung verrieben und anschließend mit 2nNaOH erschöpfend behandelt. Man löst in Benzol, trocknet und fällt mit Überchlorsäure in Essigsäureanhydridlösung. Das gelbliche Perchlorat liefert beim Zersetzen mit Wasser das freie Chromon, das sich aus Eisessig umkristallisieren läßt. Man erhält die Substanz so in Form faseriger, asbestähnlicher Kristalle, die bei 179° schmelzen.

Analyse:

0,1092 g Subst.; 0,3406 g CO_2; 0,0532 g H_2O; $C_{24}H_{18}O_2$;
ber. 85,16 % C; 5,36 % H;
gef. 85,1 % C; 5,5 % H.

Produkte der Einwirkung von Magnesiumbrombenzol auf die substituierten Flavone.

Die einzelnen Flavone reagieren mit verschiedener Leichtigkeit mit dem Magnesiumbrombenzol. Es ist zweckmäßig, stets mit einem Überschuß des Grignardschen Reagenses (ca. 3 Mol.) zu arbeiten. Das Flavon wird in fein gepulvertem Zustand allmählich in die kochende Lösung des Magnesiumbrombenzols eingetragen, wobei man die oft stattfindende lebhafte Reaktion nicht mäßigt. Anschließend kocht man das Ganze noch etwa zwei Stunden lang. Man zersetzt dann das erkaltete Reaktionsgemisch mit eisgekühlter Chlorammoniumlösung, gibt nötigenfalls noch Äther zu, trennt die ätherische Schicht ab und trocknet sie. Die weitere Aufarbeitung ist von Fall zu Fall verschieden.

Das Umsetzungsprodukt des 6-Methylflavons (XVIII R-H)

gibt mit Überchlorsäure und Essigsäureanhydrid einen schönen zitronengelben Niederschlag von 4-Phenyl-6-methyl-flavyliumperchlorat (XVIII R=H), das sofort kristallin ist und dessen Isolierung deshalb keine

Schwierigkeiten macht. Die Substanz ist ein Homologes des von Löwenbein beschriebenen 4-Phenyl-flavyliumperchlorats, dem sie auch äußerlich gleicht.

Analyse:

0,1452 g Subst.; 0,05200 g AgCl; $C_{22}H_{17}O_5Cl$
ber. Cl = 8,95;
gef. Cl = 8,86.

Das Umsetzungsprodukt des 3,6-Dimethylflavons (X)

kann weder selbst in kristallisierter Form erhalten werden, noch gibt es ein gut kristallisierendes Perchlorat. Tropft man Überchlorsäure zu der ätherischen Lösung hinzu, so erscheint sofort eine gelbe Trübung, die aber nicht wie in andern Fällen kristallin wird, sondern sich am Boden des Gefäßes zu bräunlichen Harzklumpen zusammenballt. Es gelingt zwar bei sehr vorsichtigem Arbeiten, dieses Zusammenballen zu vermeiden und das Perchlorat in Form gelber Flocken zu isolieren. Diese zeigen aber keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern sie werden bei Steigerung der Temperatur ganz allmählich weich, eine Erscheinung, wie man sie bei typisch amorphen Substanzen findet. Gut zu charakterisieren ist dagegen das

4-Phenyl-3,6-dimethyl-4-methoxyflaven (XVI),

das in folgender Weise gewonnen wird:

Man dampft die ätherische Lösung des Chromenols völlig ein, wobei das Chromenol selbst als dickes Öl zurückbleibt. Man löst dieses in etwa seinem 5fachen Volumen Methylalkohol auf und versetzt mit einer Spur konzentrierter Schwefelsäure, die man vorher mit etwas Methylalkohol verdünnt hat. Nach kurzem Stehen kristallisiert dann der eben genannte Methyläther in Form weißer Nädelchen aus, so daß das Ganze zu einem dicken Brei erstarrt. Nach dem Umkristallisieren aus Methylalkohol liegt der Sm. bei 123°.

Analyse:

0,1774 g Subst.; 0,5439 g CO_2; 0,1035 g H_2O; $C_{23}H_{22}O_2$;
ber. 83,62 % C; 6,71 % H;
gef. 83,6 % C; 6,6 % H.

Das Umsetzungsprodukt des 3-Äthyl-6-methylflavons (XVIII R = C_2H_5)

wird am besten wieder in Form des 3-Äthyl-6-methyl-4-phenyl-flavyliumperchlorats (XVIII R = C_2H_5) aus seiner ätherischen Lösung ausgefällt. Auch hier fällt das nur schwach gelblich gefärbte Salz zunächst in amorpher Form, doch wird es bald kristallin. Es schmilzt nach vorherigem Sintern bei 205°.

Analyse:

0,1815 g Subst.; 0,0626 g Ag Cl (nach Carius); $C_{24}H_{21}O_5Cl$;
ber. 8,34 % Cl;
gef. 8,5 % Cl.

Das Umsetzungsprodukt des 3-n-Propyl-flavons

wird analog als 3-n-Propyl-4-Phenyl-6-Flavylium-perchlorat (XVIII $R = n - C_3H_7$) ausgeschieden. Auch dieses Salz ist schwach gelblich gefärbt. Es schmilzt bei 194°.

Analyse:

0,1206 g Subst.; 0,0390 g AgCl; $C_{25}H_{23}O_5Cl$;
ber. 8,09% Cl;
gef. 7,9 % Cl.

Das Umsetzungsprodukt des 3-iso-Propyl-6-methyl-flavons

wird wieder am besten analog dem in 3-Stellung substituierten Körper als Methyläther abgeschieden, da sein Perchlorat unangenehme Eigenschaften besitzt. Das 3-Isopropyl-4-phenyl-6-methyl-4-methoxyflaven ist ein farbloser, kristallisierter Körper, der sich aus Methylalkohol umkristallisieren läßt und bei 117° bis 118° schmilzt.

Analyse:

0,1146 g Subst.; 0,3536 g CO_2; 0,0726 g H_2O; $C_{26}H_{26}O_2$;
ber. 84,28% C; 7,07% H;
gef. 84,2 % C; 7,1 % H.

Das bei der Umsetzung des 3-Phenyl-6-methylflavons entstehende 2-, 3-, 4-Triphenyl-6-methylchromenol (XVR = C_6H_5)

ist als einziges der dargestellten Chromenole im festen Zustand rein erhältlich. Es entsteht, wenn man das nach Abdampfen des Äthers verbleibende ölige Rohprodukt mit Benzin verreibt. Man erhält so einen Kristallbrei, den man absaugt und anschließend aus Benzol und Petroläther umkristallisiert. Sm. 161°.

Analyse:

0,1090 g Subst.; 0,3431 g CO_2; 0,0552 g H_2O; $C_{28}H_{22}O_2$;
ber. 86,11% C; 5,68% H;
gef. 85,9 % C; 5,7 % H.

Aus den ätherischen Lösungen dieses Karbinols wird durch Überchlorsäure leicht das zitronengelbe 3-, 4-Diphenyl-6-methyl-flavyliumperchlorat (XVIII) gefällt. Das gut kristallisierte, schwerlösliche Salz schmilzt bei 282°.

Analyse:

0,1530 g Subst.; 0,0434 g AgCl; $C_{28}H_{21}O_5Cl$;
ber. 7,2% Cl;
gef. 7 % Cl.

Schüttelt man dieses Perchlorat mit Natronlauge und Äther, bis es völlig verschwunden ist, so kann man dem nach Verdunsten des Äthers das eben beschriebene Chromenol zurückerhalten. Bei der Umwandlung des Perchlorates in die ihm entsprechende Pseudobase wandert also die

Hydroxylgruppe in die Parastellung und nicht wie dies in manchen anderen Fällen beobachtet werden kann, in die Orthostellung.

Darstellung der Bis-chromenyle (vom Typus XXIV).

Sämtliche untersuchten Bis-chromenyle wurden nach der folgenden allgemeinen Vorschrift hergestellt:

Man stellt sich zunächst eine Lösung des Flavyliumsalzes in Eisessig und konzentrieter Salzsäure her.

Zu diesem Zwecke kann man gleich gut von einem Karbinol, einem Methyläther oder einem Perchlorat ausgehen. Vertreter der beiden erstgenannten Arten lösen sich stets leicht und glatt in Eisessig und Salzsäure zum gelben Oxoniumsalz auf. Auch die meisten der Perchlorate bereiten beim Lösen keine Schwierigkeiten, denn obwohl sie fast stets in Eisessig schwer löslich sind, gehen sie auf Zusatz der Säure oder noch besser bei Zusatz von Bromwasserstoff-Eisessig klar in Lösung. Nur in dem Falle des 4-Phenyl-6-methyl-flavyliumperchlorats (XVIII R = H) ist es zweckmäßig, das schwerlösliche Perchlorat vor der Benutzung zur Radikaldarstellung zu hydrolysieren und das so erhaltene 6-Methyl-4-oxy-4-Phenylflaven zu lösen.

Man verwendet nicht mehr als etwa 3 bis 4 g Ausgangsmaterial, die man in etwa 150 bis 200 ccm des Gemisches von Eisessig und Salzsäure löst. Man tropft dann eine etwa 2n- bis 3n-Lösung von Chromchlorür zu der Lösung des Oxoniumsalzes hinzu. Jeder einfallende Tropfen erzeugt einen weißen, amorphen Niederschlag des entsprechenden Bis-chromenyls und meist wird der Inhalt des Reaktionskölbchens zum Schluß in einen dicken Brei durch die sehr voluminöse Substanz verwandelt. Man verwendet übrigens für diese Operation zweckmäßig ein 3halsiges Kölbchen, wie es erstmalig für die Darstellung der Tetraaryl-allylradikale Anwendung gefunden hat[1]).

Die mittelste Öffnung des Kölbchens bleibt zunächst verstopft. Von der einen Seite leitet man Stickstoff ein, während durch den zweiten seitlichen Ansatz die Chromchlorürlösung zutropft.

Hat man etwa das anderthalbfache der Theorie an $CrCl_2$-lösung zugegeben, ist also ganz sicher, daß die Reaktion beendet ist, so verdünnt man das Reaktionsprodukt soweit mit ausgekochtem Wasser, wie es die Größe des Gefäßes zuläßt, führt durch den mittelsten Hals ein kleines, umgekehrtes Filtrierröhrchen in den Kolben ein und saugt durch dieses die Mutterlauge weg. Das Bis-Chromenyl setzt sich dann in Form eines ziemlich großen festen Kuchens am Boden des Gefäßes an. Man gibt ausgekochtes Wasser hinzu, schüttelt kräftig durch, saugt das Wasser ab und wiederholt diese Operation solange, bis das Wasser vollständig farblos abläuft, das Chromisalz also weggewaschen ist. Man verdrängt dann durch mehrmaliges Auswaschen des Bis-chromenylniederschlags mit Methylalkohol die Feuchtigkeit, wobei man sich wiederum des

[1]) A. 434, 64 (1923).

Prinzips der umgekehrten Filtration bedient. Dann nimmt man das Filterröhrchen aus dem Reaktionskolben heraus. Bis hierher ist das Bis-chromenyl immer noch amorph und sehr voluminös. Setzt man jetzt aber Äther oder eine geringe Menge Benzol hinzu, so fällt der voluminöse Brei zusammen und es scheidet sich entweder sofort, oder nach einiger Zeit das kristallisierende Bis-chromenyl in Form eines weißen Pulvers aus. Dieses wird dann entweder direkt im Stickstoffstrom durch ein Filtrierröhrchen abfiltriert, mit Äther ausgewaschen und unter Durchleiten von Stickstoff getrocknet, oder aber — und das ist vor allem bei größeren Mengen eines sehr feinpulverigen Niederschlags ratsam: — Man setzt die indirekte Filtration unter Anwendung von Äther und anschließend ganz niedrig siedendem Petroläther als Auswaschflüssigkeiten direkt im Reaktionskolben fort und gewinnt das trockene Bis-chromenyl durch schließliches Erwärmen des Kolbens im Stickstoffstrom im Wasserbade. Die Bis-chromenyle sind in allen Fällen ziemlich schwerlösliche, weiße Pulver, die im trockenen Zustande ruhig einige Zeit an der Luft aufbewahrt werden können, ohne daß eine Veränderung zu befürchten ist. Für Analyse und Molekulargewichtsbestimmungen wurden die Präparate stets bei 60° im Hochvakuum getrocknet.

Prüfung der erhaltenen Bis-chromenyle auf Reinheit durch Bestimmung der Sauerstoffabsorption.

Die Bestimmung der von einer Quantität eines Radikals absorbierten Sauerstoffmenge gibt nach allem, was frühere radikalchemische Untersuchungen ergeben haben, keine scharfen Anhaltspunkte zur Beantwortung der Frage nach der Reinheit der Radikale. Viele früher von anderen Autoren mit der größten Sorgfalt dargestellten Radikalpräparate, die sicher rein gewesen sind, nehmen nicht ganz die berechnete Sauerstoffmenge auf und geben dementsprechend auch lange nicht quantitativ die schwerlöslichen Peroxyde. Es mag dies daran liegen, daß die Reaktion der Radikale mit Sauerstoff noch in anderer Weise erfolgen kann als nur unter Bildung von Peroxyden, und daß diese anderen Reaktionen weniger Sauerstoff verbrauchen als die Peroxydbildungen. Andererseits sind auch Fälle bekannt, in denen die Peroxyde selbst autoxydabel sind, so daß man mehr absorbierten Sauerstoff findet, als man erwarten sollte. Berücksichtigt man diese beiden Umstände, so erkennt man, daß man von der Bestimmung der Sauerstoffabsorption keine große Genauigkeit erwarten kann. Zieht man Analogien mit andern Radikalen zu Hilfe, so muß man sagen, daß man im Minimum mit einem Sauerstoffgehalte von etwa 80 % des Theoretischen zufrieden sein kann, während man andererseits bei anderen Radikalen auch Werte erhält, die höher als 100 % der Theorie sind. Die weiter unten näher beschriebenen Bis-chromenyle wurden sämtlich auf Sauerstoffabsorption untersucht. Es geschah dies in einem kleinen Azotometer mit Anhängefläschchen, wobei Quecksilber als Sperrflüssigkeit und Nitrobenzol als Lösungsmittel für das Radikal verwendet wurde. Die erhaltenen Werte

schwanken für die verschiedenen Bis-chromenyle zwischen 80% der Theorie (XXIV R = C_2H_5) und 110% der Th. (XXIV R = C_3H_7). Beim Bis-chromenyl (XXIV R = C_6H_5) wurden genau 100% gefunden, während Bis-chromenyl (XXIV R = H) so stark überoxydiert wurde, daß eine nähere Angabe keinen Zweck hat.

Die Schmelzpunkte der Bis-chromenyle

sind für diese Substanzen nicht sehr charakteristisch, selbst wenn man sie in einer Stickstoffatmosphäre bestimmt, ein Verhalten, das manche dissoziierende Substanzen zeigen. Die Substanzen werden lange vor dem endgültigen Schmelzen weich, auch hängt der Schmelzpunkt stark von der Erhitzungsschnelligkeit ab. Die unten bei einzelnen der Bis-chromenyle angegebenen Schmelzpunkte sind daher sehr unsicher.

Die Bis-chromenyle selbst

sind farblose Pulver, die in fast allen organischen Lösungsmitteln schwerlöslich, in heißen Benzolkohlenwasserstoffen dagegen leicht mit grüner Farbe löslich sind. Die Lösungen entfärben sich beim Einschütteln von Luft in der Hitze sofort, während man an den verdünnten, nur schwach gefärbten Lösungen in der Kälte bei vorsichtigem Einschütteln von Sauerstoff, die im theoretischen Teil näher beschriebene Erscheinung beobachten kann.

Bis-6-methyl-2-4-diphenyl-chromenyl (XXIV R = H).

Analyse:

0,1373 g Subst.; 0,4470 g CO_2; 0,0710 g H_2O; $(C_{22}H_{17}O)_2$;
ber. 88,88% C; 5,76% H_2;
gef. 88,8 % C; 5,8 % H_2.

Bis-3-6-dimethyl-2-4-diphenyl-chromenyl (XXIV R = CH_3.

Analyse:

0,1248 g Subst.; 0,4045 g CO_2; 0,0680 g H_2O; $(C_{23}H_{19}O)_2$;
ber. 88,7% C; 6,15% H;
gef. 88,6% C; 6,1 % H;

Sauerstoffabsorption:

0,0768 g Subst. absorbierten 2,47 cm bei 0° 760 mm:
ber. 2,77 ccm; (90% der Th).

Bis-3-äthyl-6-methyl-2-4-diphenyl-chromenyl (XXIV R = C_2H_5).

Analyse:

0,1414 g Subst.; 0,4593 g CO_2; 0,0796 g H_2O; $(C_{24}H_{21}O)_2$;
ber. 88,57% C; 6,5% H;
gef. 88,6 % C; 6,3% H;

Sauerstoffabsorption:

0,1200 g Subst.; verbraucht 4,35 ccm (0° 760 mm);
ber. 4,06 ccm; (80% d. Th.).

Bis-3-isopropyl-6-methyl-2-4-diphenyl-chromenyl

(XXIV R = iso — C_3H_7) kristallisiert sehr schlecht und wurde deshalb nur in sehr geringer Menge isoliert. Die wenigen zur Verfügung stehen-

den Dezigramme verwandte man zu einer Molekulargewichtsbestimmung, die leider verunglückte. Es kann deshalb einstweilen nichts Näheres über diese Substanz ausgesagt werden.

Bis-2-3-4-triphenyl-methyl-chromenyl (XXIV R = C_6H_5).

Sauerstoffabsorption:

0,1778 g Subst. verbraucht 5,45 ccm (0° 760 mm);
ber. 5,34 ccm (102% d. Th.).

Analyse:

0,1474 g Subst.; 0,4851 g CO_2; 0,0737 g H_2O; $C_{28}H_{21}O_2$;
ber. 90,04% C; 5,67% H;
gef. 89,8 % C; 5,6% H.

Bis-3-n-propyl-6-methyl-2-4-diphenyl-chromenyl (XXIV R = n-C_3H_7).

Analyse:

0,1620 g Subst.; 0,5239 g CO_2; 0,1015 g H_2O; $C_{25}H_{23}O$;
ber. 88,45% C; 6,8% H;
gef. 88,2 % C; 7,0% H;

Sauerstoffabsorption:

0,0742 g Subst.; verbraucht 2,7 ccm (0° 760 mm);
ber. 2,45 ccm (90% d. Th.).

Bestimmung der scheinbaren Molekulargröße der Bis-chromenyle.

Das zu den Molekulargewichtsbestimmungen dienende Toluol reinigte man zuerst durch Destillation über Natrium. Man benutzte einen Siedeapparat, wie ihn Beckmann[1]) angegeben hat. Nur verwandte man an Stelle der Heizspirale aus Platin eine solche aus Chromnickeldraht, die sich sehr gut bewährte. Auch der äußere Siedemantel wurde elektrisch geheizt. Die mit Hilfe dieser Anordnung erhaltenen Siedetemperaturen waren recht konstant. Da in der Literatur keine Angaben über die molekulare Siedepunktserhöhung des Toluols zu finden war, wurde diese durch eine Serie von Bestimmungen mit Xanthon und Benzil als Versuchssubstanzen bestimmt. Diese Versuche sind in der folgenden Tabelle angegeben:

Nr.	Versuchssubstanz	g	g Toluol	△	K.
1	Xanthon M = 196	0,2744	13	0,342	3180
2	„ M = 196	0,2772	12,9	0,364	3320
3	„ M = 196	0,2644	12,9	0,321	3070
4	Benzil M = 210	0,4018	15,4	0,415	3260
5	„ M = 210	0,4194	15,4	0,415	3230
6	„ M = 210	0,3460	12,1	0,45	3310
7	„ M = 210	0,2556	12,1	0,32	3180
8	„ M = 210	0,4100	11,8	0,523	3160
			Im Mittel:		3200

Die so bestimmte Konstante des Toluols liegt den folgenden Bestimmungen zugrunde.

[1]) Z. ph. Ch. 64, 506 (1908).

Bis-6-methyl-2-diphenyl-chromenyl (XXIV R = H) M = 594.

0,4600 g Subst.: in 12,2 g Toluol = 0,218; M_1 = 536;
0,1926 g „ in 11,5 g „ = 0,100; M_2 = 557;
Dissoziationsgrad: 11% bzw. 7%.

Bis-3-6-dimethyl-2-4-diphenyl-chromenyl (XXIV R = CH_3) M = 622.

0,2207 g Subst.: in 11,8 g Toluol = 0,095; M_1 = 627;
0,4617 g „ in 11,8 g „ = 0,205; M_2 = 608;
0,2336 g „ in 11,8 g „ = 0,10; M_1 = 634;
0,4865 g „ in 11,8 g „ = 0,205; M_2 = 644;
Dissoziationsgrad: nicht nachweisbar.

Bis-3-äthyl-6-methyl-2-4-diphenyl-chromenyl (XXIV R = C_2H_5) M = 650.

0,2168 g Subst.: in 11,8 g Toluol = 0,105; M_1 = 560;
0,4616 g „ in 11,8 g „ = 0,220; M_2 = 570;
Dissoziationsgrad: 16% bzw. 14%.

Bis-3-n-propyl-2-4-diphenyl-chromenyl (XXIV R = n — C_3H_7) M = 678.

0,2978 g Subst.: in 11,95 g Toluol = 0,115; M_1 = 693;
0,5255 g „ in 11,95 g „ = 0,205; M_2 = 668;
Dissoziationsgrad: nicht nachweisbar.

Bis-2-4-3-triphenyl-6-methyl-chromenyl (XXIV R = C_6H_5) M = 746.

0,2652 g Subst.: in 12,1 g Toluol = 0,148; M_1 = 473;
0,5542 g „ in 12,1 g „ = 0,283; M_2 = 518;
0,305 g „ in 12,0 g „ = 0,168; M_1 = 484;
0,631 g „ in 12,0 g „ = 0,328; M_2 = 513;
Dissoziationsgrad: 44% bis 58%.

Zu diesen Bestimmungen ist zu sagen, daß bei verschiedenen von ihnen der Theorie entsprechend in höherer Konzentration auch ein höheres Molgewicht, d. h. geringerer Dissoziationsgrad gefunden wurde. Bei zwei Substanzen liegen die gefundenen Werte etwas über denen für Bis-chromenyle berechneten Werten. Hier machen sich natürlich kleine Bestimmungsfehler bemerkbar, denn auch diese Bis-chromenyle dissoziieren etwas, wie die grüne Farbe ihre Lösungen beweist. Die größte Abweichung nach oben ist 3% und wenn man mit einem zulässigen Analysenfehler von 5% rechnet, so können die wirklichen Werte immer noch einige Prozente unter den theoretischen liegen.

Benzopyryliumsalze mit ungesättigten Seitenketten.

I. 4-(β β-Diphenyl-vinyl)-flavylium-perchlorat.

Der Umsatz des Flavons mit der Magnesiumverbindung des Diphenyl-vinyl-bromids wird in derselben Weise durchgeführt, wie ich dies oben gelegentlich der Umsetzung der Flavone mit Magnesiumbrombenzol beschrieben habe. Allerdings kann man wegen der Kostbarkeit des Diphenyl-vinyl-bromids keinen so großen Überschuß nehmen, wie an-

gegeben ist. Man nimmt nur etwa das 1¼ bis 1½fache der Theorie, wobei man zu berücksichtigen hat, daß das Diphenylvinyl-bromid sich nur etwa zu 60% bis 70% mit Magnesium umsetzt. Die nach dem Zersetzen mit Chlorammoniumlösung erhaltene Lösung wird getrocknet und mit Überchlorsäure gefällt. Das gesuchte Perchlorat fällt sofort als leuchtend ziegelrotes Kristallpulver aus, das gut abfiltriert und ausgewaschen werden kann. Aus 13 g Flavon entstehen 17 g Perchlorat, das sind 63% der Theorie. Das Perchlorat ist sehr beständig. Es verträgt z. B. mehrstündiges Kochen mit Eisessig (vgl. die Zersetzlichkeit des 9-(β-β-Diphenyl-vinyl)-xanthyl-perchlorats unter den gleichen Bedingungen). Beim Erkalten des Eisessigs kommt das Perchlorat in schönen, glänzenden Kristallen heraus. Der Smp. liegt bei 319°.

Analyse:

0,1606 g Subst.; 0,046 g AgCl (nach Carius); $C_{29}H_{21}O_5Cl$;
ber. 7,3% Cl;
gef. 7,1% Cl.

Das diesem Perchlorat entsprechende Karbinol konnte nicht in kristallisierter Form durch Hydrolyse erhalten werden. Ebensowenig gelangte die Umwandlung in einen Äther durch Kochen mit Alkohol. Das Perchlorat wird von dem heißen Alkohol nicht angegriffen.

Um das Perchlorat in das entsprechende Bis-chromenyl überzuführen, verrieb man einige Gramm desselben in etwas Eisessig außerordentlich fein, setzte noch mehr Eisessig und außerdem Salzsäure zu und versetzte mit Chromchlorürlösung. Das Perchlorat verwandelte sich hierbei in eine farblose, schwerlösliche Substanz, die sich ziemlich gut filtrieren ließ und die in heißem Benzol oder Toluol mit brauner Farbe löslich war. Daß es sich hier tatsächlich um eine Radikaldissoziation handelte, konnte man durch Einschütteln von Luft in diese braune Lösung beweisen: die Lösung entfärbte sich hierbei. Doch gelang es bis jetzt noch nicht, das amorphe Bis-chromenyl in den kristallisierten Zustand überzuführen. Aus diesem Grunde wurde die Substanz nicht näher untersucht.

6-Methyl-3-phenyl-4-(β,β-diphenyl-vinyl)-flavylium-perchlorat (XXVII).

Die Darstellung ist ebenso wie die eben beschriebene. Beim Ausfällen mit Überchlorsäure entsteht zunächst eine orangerote, anscheinend amorphe Fällung, die sich nach einiger Zeit in das zitronengelbe Perchlorat umwandelt. Bei gut verlaufener Reaktion beträgt die Ausbeute an diesem Salze 80% der Theorie. Diese Substanz schmilzt bei 210°.

Analyse:

0,1123 g Subst.; 0,0268 g AgCl; (nach Carius) $C_{36}H_{27}O_5Cl$;
ber. 6,1% Cl;
gef. 5,9% Cl.

Das Perchlorat ist in Eisessig auch in der Kälte verhältnismäßig leicht löslich, und es geht in warmen Eisessig spielend leicht hinein. Auch in heißem Methyl- und Äthylalkohol löst sich das Perchlorat leicht

unter Entfärbung auf. Beim Abkühlen der Lösungen kristallisieren dann die entsprechenden Äther in farblosen Kristallen aus. Es ist unbestimmt, ob diese das Methyl oder Äthyl in 2- oder 4-Stellung zum Sauerstoffatom haben. Der Methyläther schmilzt bei 167° bis 168°, der Äthyläther bei 143° bis 144°.

Beide geben mit Säuren leicht die Oxoniumsalze zurück.

Analyse des Methyläthers:

0,1845 g Subst.; 0,5927 g CO_2; 0,0932 g H_2O; $C_{37}H_{30}O_2$;
ber. 87,71 % C; 5,97 % H;
gef. 87,6 % C; 5,7 % H.

Die Umwandlung des Perchlorats in den radikalartigen Körper geschah in der Weise, die schon mehrmals angegeben wurde. Sie machte wegen der guten Löslichkeit des Salzes in Eisessig gar keine Schwierigkeiten. Das Radikal war grün, also auch in festem Zustande monomolekular, doch konnte es ebenfalls nicht in kristallisierter Form erhalten werden.

Einwirkung von Magnesium-brommethyl auf die beiden Perchlorate mit ungesättigten Seitengruppen.

Man trug die eben näher beschriebenen Perchlorate in einen großen Überschuß (4 bis 6 Mol) von Magnesiumbrommethyl ein, wobei sie unter Aufzischen verschwanden und arbeitete die Reaktionsprodukte in der üblichen Weise auf. Es resultierten in beiden Fällen weiße, gut kristallisierende Körper. Das aus dem oben zuerst genannten Perchlorat gewonnene 2-Methyl-4-(β,β-diphenyl-vinyl)-flavon schmilzt bei 129°.

Analyse:

0,1184 g Subst.; 0,3894 g CO_2; 0,0643 g H_2O; $C_{30}H_{24}O$;
ber. 89,96 % C; 6,04 % H;
gef. 89,7 % C; 6,0 % H.

Das aus dem im anderen Falle zu erhaltende 2-(4?)-6-Dimethyl-4-(β-β-diphenyl-vinyl)-flaven3(2?) wurde nur zunächst in ganz kleiner Menge hergestellt und ist noch nicht analysiert.

2-, 6-Dimethyl-3-phenyl-4-(β,β-diphenyl-vinyl) benzo-pyrylium-perchlorat.

Aus 3 g 2-6-Dimethyl-3-phenyl-chromon (XXX) 6,5 g Diphenylvinylbromid entstanden in der oben angegebenen Weise 2 g Perchlorat. Die Ausbeute ließ sich auch bei mehrfacher Wiederholung des Versuchs nicht verbessern. Das gelbe Salz wurde lediglich zum Umsatz mit Magnesium-brombenzol verwandt, bei dem aber kein gut charakterisierter Körper herausgearbeitet werden konnte.

Analyse:

0,1124 g Subst.; 0,0311 g AgCl; nach Carius; $C_{31}H_{25}O_5Cl$;
ber. 6,91 % Cl;
gef. 6,8 % Cl.

An dieser Stelle möchte ich nicht verfehlen, Herrn Privatdozenten Dr. K. Ziegler, unter dessen Leitung diese Arbeit entstand, meinen ehrerbietigsten Dank auszusprechen.

Ferner danke ich Herrn Geh. Rat Prof. Dr. K. v. Auwers für die Anteilnahme, die er meinen Studien gezeigt hat, sowie Herrn Privatdozenten Dr. G. Wittig für wertvolle Ratschläge bei Ausführung meiner Arbeit.

Lebenslauf.

Ich, Franz Sälzer, wurde am 14. April 1897 als Sohn des Metzgermeisters Karl Sälzer und seiner Ehefrau Elisabeth geb. Keller in Marburg an der Lahn geboren. Ich besitze die preußische Staatsangehörigkeit und bin evangelischer Konfession.

Von Ostern 1906 bis 1916 besuchte ich die Oberrealschule zu Marburg. Das Zeugnis der Reife erhielt ich im Februar 1919, nachdem ich im März 1916 mit der Oberprimareife in das Heer eintrat, um im Januar 1919 wieder entlassen zu werden. Während meiner Felddienstzeit erhielt ich das E. K. II und wurde zweimal verwundet. Vom 31. Mai 1919 bis Pfingsten 1925 studierte ich in Marburg Chemie. Durch die Berufung meines Lehrers, Herrn Privat-Dozenten Dr. Karl Ziegler, an die Universität Frankfurt a. M. war ich von Pfingsten bis August 1925 im Chemischen Institut daselbst tätig.

Das Rigorosum bestand ich am 11. Juni 1926. Seitdem halte ich mich in Marburg auf.

Meine akademischen Lehrer waren in Marburg: Prof. Dr. K. von Auwers, Prof. Strecker, Prof. Weigel, Prof. Schäfer, Dr. Krollpfeiffer (Direktor der Behringwerke, Marburg) und Dr. K. Ziegler. Ihnen allen bin ich zum aufrichtigen Dank verpflichtet.